

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-17574

(43)公開日 平成9年(1997)1月17日

(51)Int.Cl.<sup>9</sup>

H 0 5 B 33/14

識別記号

序内整理番号

F I

H 0 5 B 33/14

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数8 F D (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平8-85743

(22)出願日 平成8年(1996)3月14日

(31)優先権主張番号 特願平7-127181

(32)優先日 平7(1995)4月27日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000005016

バイオニア株式会社

東京都目黒区目黒1丁目4番1号

(72)発明者 脇本 健夫

埼玉県鶴ヶ島市富士見6丁目1番1号

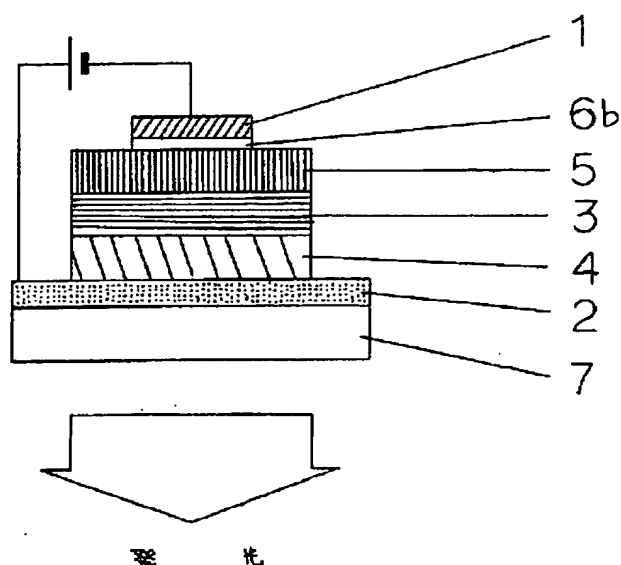
バイオニア株式会社総合研究所内

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】

【課題】 発光効率が高く、低印加電圧にて高輝度で連続発光させることができる、安定した有機EL素子を提供する。

【解決手段】 陽極、有機化合物の正孔輸送層、有機化合物の発光層、有機物の電子輸送層、電子注入層及び陰極が順に積層される有機エレクトロルミネッセンス素子の電子注入層にアルカリ金属化合物を含む構成にした。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電材料からなる陽極、有機化合物からなる正孔輸送層、有機化合物からなる発光層、有機化合物からなる電子輸送層、電子注入層、及び導電材料からなる陰極が順に積層されてなる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記電子注入層にアルカリ金属化合物を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 2】 前記電子注入層に含まれるアルカリ金属化合物は、アルカリ金属の酸化物、過酸化物、複合酸化物、ハロゲン化物、窒化物、アルカリ金属塩のうちの少なくともいずれか一つから選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 3】 前記電子注入層に含まれるアルカリ金属化合物は、リチウム化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 4】 前記電子注入層に含まれるアルカリ金属化合物は、ナトリウム化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 5】 前記電子注入層に含まれるアルカリ金属化合物は、カリウム化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 6】 前記電子注入層に含まれるアルカリ金属化合物は、ルビジウム化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 7】 前記電子注入層に含まれるアルカリ金属化合物は、セシウム化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 8】 前記電子注入層は、平均膜厚が 1～200 オングストロームであることを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【0001】

【0002】

【産業上の利用分野】本発明は、電流の注入によって発光する、物質のエレクトロルミネッセンスを利用してかかる物質を層状に形成した発光層を備えた発光素子に関し、どくに発光層が有機化合物を発光体として構成される有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機 EL 素子と呼ぶ）に関する。

【0003】

【0002】

【0004】

【従来の技術】図 3 に、従来の EL 素子の構造を示す。図中、1 は金属陰極、2 は透明陽極、3 は有機発光層、4 は正孔輸送層、5 は有機質電子輸送層、6 a は電子注入層、7 はガラス基板をそれぞれ表している。

【0005】

【0003】有機 EL 素子としては、図 3 に示すよう

2

に、金属陰極 1 と透明陽極 2 の間に、電子注入層 6 a、有機電子輸送層 5、有機発光層 3、有機正孔輸送層 4 が積層されているものが知られている。

【0006】

【0004】正孔輸送層 4 は、陽極 2 から正孔を発光層 3 へ輸送する機能と、陽極 2 へ流れ込もうとする電子をブロックする機能とを有する。電子注入層 6 a は、電子輸送層 5 へ電子を注入する機能を有する。電子輸送層 5 は、電子注入層 6 a から注入された電子を発光層 3 へ輸送する機能を有している。これらの EL 素子においては、金属陰極 1 から電子注入層 6 a、電子輸送層 5 を通して発光層 3 へ注入された電子と、陽極 2 から正孔輸送層 4 を通して発光層 3 へ注入された正孔との再結合によって励起子が生じる。この励起子は放射失活を起こして消滅するが、失活する際に、失活で失うエネルギーと同等の波長を持つ光を放射する。この放射された光が、透明陽極 2、及び陽極 2 の外側に配されたガラス基板 7 を介して外部に放出される。

【0007】

【0005】図 4 に、従来の EL 素子の別の構造を示す。図中、1 は金属陰極、2 は透明陽極、3 は有機発光層、4 a は第 1 正孔輸送層、4 b は第 2 正孔輸送層、6 a は電子注入層、7 はガラス基板をそれぞれ表している。

【0008】

【0006】図 4 に示すように、正孔輸送層が第 1 正孔輸送層と第 2 正孔輸送層との積層構造されている場合がある。このようにすることにより、イオン化ポテンシャルの配置を階段状にして、正孔を発光層に注入しやすくする。これはすなわち正孔輸送層が 1 層の場合よりも電流を流して発光させるときの電圧を低くする場合などに使われる手段である。

【0009】

【0007】これら EL 素子の、陽極 2 には、インジウム錫酸化物（以下 ITO と呼ぶ）、錫酸化物など、仕事関数が高い透明導電性材料が使われる。陰極 1 には、アルミニウム（Al）、マグネシウム（Mg）、インジウム（In）、銀（Ag）などの単体金属、あるいは Al-Mg、Ag-Mg などこれらの金属の合金で、仕事関数の小さな材料が用いられる。電子注入層 6 a は、陰極材料の選択の幅を広くするために配される。電子注入層 6 a は、陰極 2 の材料が仕事関数が小さく、かつ抵抗の小さい導電体薄膜を使用する場合には、省略されることもある。しかし、陰極の材料の選択の幅を広げるために、SrO、CaO、BaO など仕事関数の小さなアルカリ土類金属酸化物を含む材料を使用した電子注入層 6 a の挿入が検討されている。

【0010】

【0008】

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これまでの電子注入層の材料を使用した素子では、十分な発光特性を得られておらず、また、連続発光による輝度の減衰も大きい、という問題があった。

【0012】

【0009】

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、陽極、有機化合物の正孔輸送層、有機化合物の発光層、有機物の電子輸送層、電子注入層及び陰極が順に積層されてなる有機

10

エレクトロルミネッセンス素子であって、前記電子注入層にアルカリ金属化合物を含むことを特徴とする。

【0014】

【0010】

【0015】

【作用】本発明によれば発光層と陰極層の間に挿入された電子注入層の材料に、Li、Rb、Cs、Na、Kなどのアルカリ金属を含む化合物のうち、少なくともいずれか1つを含む材料を使用することにより、前記アルカリ金属化合物の仕事関数が小さいため、膜厚を最適化することにより、素子を高い輝度で発光させることができる。また、前記アルカリ金属の化合物は、単体のアルカリ金属に比して化学的に安定であるので、特性の再現性が高く、低印加電圧にて高輝度で連続発光させることができる有機EL素子を安定的に得ることができる。

20

【0016】

【0011】

【0017】

【実施例】以下に本発明を図面を参照しながら説明する。

【0018】図1に本発明の有機EL素子を示す。図中、1は金属陰極、2は陽極、3は発光層、4は正孔輸送層、5は電子輸送層、6bは本発明の電子注入層、7はガラス基板を示している。

【0019】

【0012】図1に示されるように、本発明の有機EL素子は、ガラス基板7上に陽極2、有機化合物からなる正孔輸送層4、有機化合物からなる発光層3、電子注入層6b、及び金属陰極1が順に積層された構造を有している。

【0020】

【0013】ここで電子注入層6bは、アルカリ金属(Li、Na、K、Rb、Cs)の化合物、特にアルカリ金属の酸化物、過酸化物、複合酸化物、ハロゲン化合物、窒化物、アルカリ金属塩を含んでおり、例えば、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Rb}_2\text{O}$ 、 $\text{Cs}_2\text{O}$ 、 $\text{Rb}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Cs}_2\text{O}_2$ 、 $\text{LiAlO}_2$ 、 $\text{LiBO}_2$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{RbCl}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KAlO}_2$ 、 $\text{NaWO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ などが用いられる。これらの材料は、仕事関数が非常に小さく、絶縁体として機能

50

するが、その膜厚を最適化することにより、素子を高い輝度で発光させることができる。また、これらの材料は化学的に安定で、したがってハンドリングが容易であり、ひいては素子の特性の再現性が高く、高い特性を持つ素子を安定的に作り出すことができる。

【0021】

【0014】電子注入層6bの膜厚は、電子注入効果を得られる平均膜厚1オングストローム以上が必要である。また、有機EL素子は、前述したように、発光層で正孔と電子が再結合して発光する。すなわち電流が流れないと発光しない。電子注入層に使用される物質は基本的に絶縁体であるため、その膜厚は、電流が流れるのを大きく阻害しない200オングストローム以下とすることが望ましい。

【0022】

【0015】陽極1には、ITO、あるいは錫酸化物など、仕事関数が高い透明電極材料が用いられる。陰極2には、Al、Mg、In、Agの単体金属、もしくはこれらの合金などが一般には使用されるが、原理的には、陰極材料の仕事関数よりも陽極の仕事関数のほうが大きいという条件を満たす材料ならば使用できる。ただし、その際には、陽極もしくは陰極のどちらか一方、もしくは両方が透明電極である必要がある。

【0023】

【0016】発光層3には蛍光を発する有する物質が用いられる。特に量子収率の高いものが望ましく、例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体( $\text{Alq}_3$ )などが使用される。

【0024】

30

【0017】また、発光層3には、キャリア輸送性を有する有機ホスト剤と、キャリア再結合に応じて発光する能力を持つ、もしくはホスト剤物質からのエネルギー移動によって発光する能力を持つ有機ゲスト剤とから構成された、いわゆるゲストホスト型の発光層でも良い。例えばホスト物質の $\text{Alq}_3$ などに、ゲスト物質であるクマリン誘導体、ジシアノメチレンピラン誘導体、あるいはキナクリドン誘導体などを添加したものが使用できる。その際、ホスト物質には、サイクリックボルタンメトリ(CV)において、酸化側及び還元側共に電位の絶対値が大きなものが使用される。ゲスト物質には、CVにおいて酸化側、還元側共に電位の絶対値がホスト物質のそれよりも小さいものが使用される。また、ゲスト物質の励起波長スペクトル分布と、ホスト物質の蛍光波長スペクトル分布との重なり部分が大きいほど発光効率が良い。ゲスト物質は、蛍光量子収率の高い蛍光物質から選ばれ、フォトルミネッセンスの濃度消光を考慮すると、発光層内において、ホスト物質の0.01~1.0%の濃度で含有されていることが好ましい。

【0025】

50

【0018】正孔輸送層4には、Carrier Transporting

5

Materials (CTM) として知られる、正孔を輸送する能力を有する化合物を、単独、または混合物、積層物として用いる。例えば、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン (TPD)、銅フタロシアニン、4-4'-4''-トリス {N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ} トリフェニルアミン (MTDATA) などを使用することができる。

【0026】

【0019】電子輸送層5には、電子を輸送する能力を持つ化合物を単独、または混合物、積層物として使用することができる。例えば、Bu-PBD [2-(4'-ターシャリーブチルフェニル)-5-(ビフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール]、Alq<sub>3</sub>、ペリレン誘導体を使用される。

【0027】

【0020】図2に本発明の別の実施例の有機EL素子を示す。図中、1は金属陰極、2は陽極、3は発光層、4aは第1正孔輸送層、4bは第2正孔輸送層、6bは本発明の電子注入層、7はガラス基板を示している。

【0028】

【0021】具体的に、表1に示す蒸着速度、作成方法\*

機能層	蒸着速度 (Å/秒)	作成方法
MTDADA	2~4	抵抗加熱蒸着
TPD	2~4	抵抗加熱蒸着
Alq <sub>3</sub>	2~4	抵抗加熱蒸着
Li <sub>2</sub> O	1~2	EB蒸着又は抵抗加熱蒸着
Al	7~14	抵抗加熱蒸着

【0031】

【0023】MTDATAの第1正孔輸送層は、融点、ガラス転移点が高く、すなわち耐熱性が高い。また結晶化が長期間起きないため薄膜形成性に優れており、導電性も良いので、電流印加時の発熱を抑制することができる。また、ELの量子効率を向上させることができる。

【0032】

【0024】表2に電子注入層がLi<sub>2</sub>Oである5種のEL素子の輝度-発光特性を、表3に、電子注入層にSrOを使用したときのEL素子の輝度-発光特性を示す。

【0033】

6

\*により図2の構造のEL素子を作成した。このEL素子は、ガラス基板7上にストライプ状に形成されたITO陽極2の上に、MTDATAからなる第1正孔輸送層4aを膜厚300オングストロームで、TPDからなる第2正孔輸送層4bを膜厚300オングストロームで、Alq<sub>3</sub>からなる発光層3を膜厚550オングストロームで、Li<sub>2</sub>Oからなる電子注入層6bを膜厚を各種変更して、Alからなる陰極2を膜厚1500オングストロームで、それぞれ順に積層したもので、電子注入層6bのLi<sub>2</sub>O平均膜厚をそれぞれ1、4、8、12、22オングストロームに設定した5種類のEL素子を作成した。比較例として、Li<sub>2</sub>O電子注入層を発光層と陰極の間に設けないEL素子、図3の構造のEL素子における電子注入層6aとして、アルカリ土類金属であるSrOを使用し、SrO膜厚をそれぞれ1、5、10オングストロームに設定した4種類のEL素子を同条件にて作成した。

【0029】

【0022】

【0030】

【表1】

【0025】

【0034】

【表2】

7

Li <sub>2</sub> O膜厚 (Å)	発光効率 (lm/W)
0	0.49
1	0.91
4	1.86
8	2.95
12	2.88
22	2.32

※発光効率は、300cd/m<sup>2</sup>時のもの

【0035】

【0026】

【0036】

【表3】

SrO膜厚 (Å)	発光効率 (lm/W)
0	0.49
1	0.94
5	1.90
10	1.40

8

【0037】

【0027】図5に、それらのEL素子の連続発光試験による、輝度減衰特性を示す。ここで、グラフの縦軸は経過時輝度L/初期輝度L<sub>0</sub>の輝度比[L/L<sub>0</sub>]を、横軸は対数軸で経過時間をそれぞれ表している。ここで、この連続発光試験の際の初期輝度L<sub>0</sub>は300cd/m<sup>2</sup>である。

【0038】

【0028】以上の結果より、Li<sub>2</sub>O電子注入層を10～22オングストロームの厚さで挿入した本実施例は、電子注入層を挿入しない、もしくは電子注入層にSrOを使用した比較例に比べ、発光特性、寿命の向上が見られ、Li<sub>2</sub>O電子注入層膜厚が8オングストロームのときに、特に顕著な効果が得られる。また、表2より、電子注入層の膜厚は輝度300cd/m<sup>2</sup>時の発光効率が約1.0(lm/w)以上の値が得られる1～30オングストロームで有効である。

【0039】

【0029】また、さらに別の実施例として、図2の構造のEL素子で電子注入層6をそれぞれLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、LiAlO<sub>2</sub>、LiBO<sub>2</sub>、LiCl、Cs<sub>2</sub>O、NaCl、Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>、KAlO<sub>2</sub>、K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>、RbCl、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とし、その膜厚をそれぞれ10、20、30、40、50、60、80、100オングストロームに設定したものをそれぞれ作成した。表4、表5にはそれぞれのEL素子の輝度-発光特性を示す。

【0040】

【0030】

【0041】

30 【表4】

電子 注入剤 膜厚 (Å)	発光効率 (lm/W) (300cd/m <sup>2</sup> 時)							
	Li2O2	LiAlO2	LiBO2	LiCl	Ca2O	NaCl	Na2WO4	KAlO2
10	1.15	1.45	1.84	2.70	1.28	2.00	2.77	2.85
20	1.48	1.89	1.95	2.86	1.88	2.14	2.84	2.87
30	1.88	1.83	2.62	2.51	2.34	2.30	2.87	3.06
40	1.90	2.44	2.53	3.00	2.70	2.52	2.68	2.98
50	1.93	2.39	2.43	-	2.92	2.53	-	-
60	1.52	2.58	2.47	-	2.82	2.50	-	2.82
80	1.79	2.29	2.60	2.86	3.00	2.53	-	2.55
100	1.35	2.60	2.77	-	3.00	2.52	-	2.03

【0042】

【0031】

【0043】

【表5】

11

電子 注入剤 膜厚 (Å)	発光効率 (lm/W) (300cd/m <sup>2</sup> 時)		
	K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	RbCl	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
10	2.32	1.42	2.97
20	2.72	1.32	1.78
30	2.55	2.03	1.70
40	2.14	2.16	1.23
50	-	-	-
60	2.82	2.73	-
80	2.56	2.75	-
100	2.03	2.90	-

【0044】

【0032】表4、表5から、これらのアルカリ金属化合物を電子注入層に使用した場合にも効果があることが認められ、表4、表5より、電子注入層の膜厚は、1～

12

100オングストロームにおいて、高い発光効率を得られることがわかる。

【0045】

【0033】

【0046】

【発明の効果】本発明によれば、陽極、有機化合物からなる正孔輸送層、有機化合物からなる発光層、有機化合物からなる電子輸送層、電子注入層及び陰極が順に積層されてなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、電子注入層にアルカリ金属化合物を含む材料を使用したので、電極形成材料の幅を拡大し、素子作成時におけるハンドリングを容易にし、低印加電圧で高輝度発光させることができ、その寿命も長くし、素子の特性の再現性を高くすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のEL素子の構造を示す構造図である。

【図2】本発明の別の実施例のEL素子の構造を示す構造図である。

【図3】従来のEL素子の構造を示す構造図である。

【図4】従来の別のEL素子の構造を示す構造図である。

【図5】本発明のEL素子の輝度減衰特性を示すグラフである。

【主要部分の符号の説明】

1・・・陰極

2・・・陽極

3・・・発光層

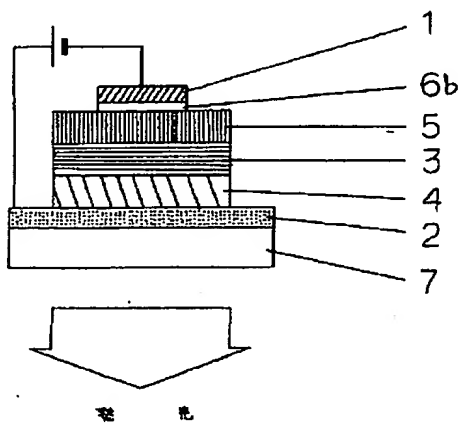
4・・・有機正孔輸送層

5・・・電子輸送層

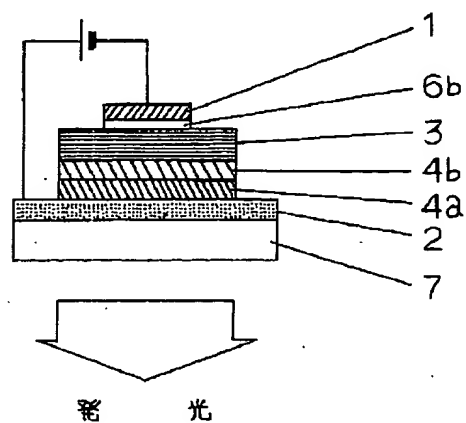
6・・・電子注入層

7・・・ガラス基板

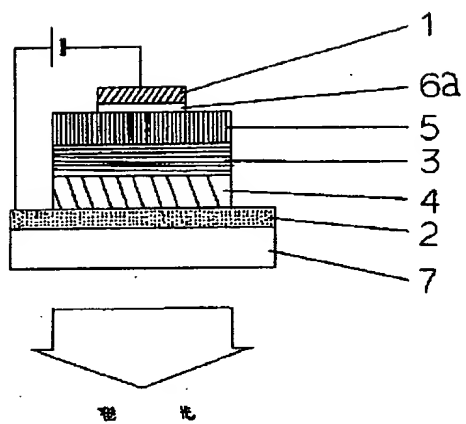
【図1】



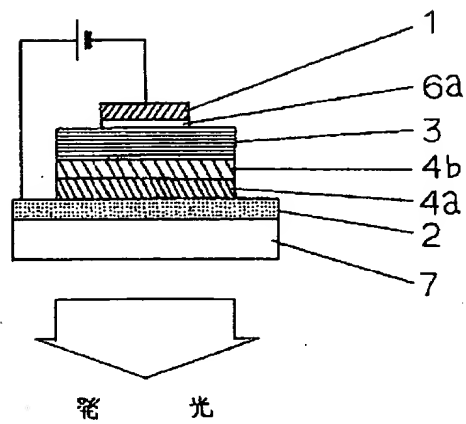
【図2】



【図 3】



【図 4】



【図 5】

